

conv. US 6,395,936

34



(10) BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift  
(10) DE 199 10 506 A 1

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 07 C 57/05**  
B 01 J 23/887

DE 199 10 506 A 1

(21) Aktenzeichen: 199 10 506.5  
(22) Anmeldetag: 10. 3. 1999  
(43) Offenlegungstag: 14. 9. 2000

(71) Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:  
Arnold, Heiko, Dr., 68159 Mannheim, DE;  
Unverricht, Signe, Dr., 68169 Mannheim, DE;  
Hammon, Ulrich, Dr., 68165 Mannheim, DE;  
Neumann, Hans-Peter, Dr., 67067 Ludwigshafen,  
DE; Harth, Klaus, Dr., 67317 Altleiningen, DE;  
Tenten, Andreas, Dr., 67487 Maikammer, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein

(57) Ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man das Reaktionsgas ausgangsgemisch mit einer Propenbelastung von  $\geq 160 \text{ Nl}/1 \cdot \text{h}$  über einen Festbettkatalysator führt, der in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B untergebracht ist, wobei die Reaktionszone B auf einer höheren Temperatur als die Reaktionszone A gehalten wird.

DE 199 10 506 A 1

# DE 199 10 506 A 1

## Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$  enthält, so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetall-oxid ist, führt, daß der Propenumsetzungsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen  $\geq 90$  mol-% betragen.

Das vorgenannte Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein ist allgemein bekannt (vgl. z. B. EP-A 15 565, EP-A 700 714, DE-C 28 30 765, DE-C 33 38 380, JP-A 91/294 239, EP-A 807 465, WO 98/24746, EP-B 279 374, DE-C 25 13 405, DE-A 33 00 044, EP-A 575 897 und DE-A 198 55 913 und insbesondere als erste Oxidationsstufe bei der Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen in zwei hintereinandergeschalteten Reaktionsstufen von Bedeutung (vgl. z. B. DE-A 30 02 829). Acrylsäure ist ein bedeutendes Monomeres, das als solches oder in Form seiner Alkylester zur Erzeugung von z. B. als Klebstoffen geeigneten Polymeren Verwendung findet.

Da bei der oben genannten katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise in geringer Menge Arylsäurenebenproduktbildung erfolgt und gemäß Vorstehendem Acrylsäure in der Regel das angestrebte natürliche Folgeprodukt von Acrolein ist, wird im Rahmen einer katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein normalerweise die molare Summe aus gebildetem Acrolein und als Nebenprodukt gebildeter Acrylsäure als Wertprodukt betrachtet. Diese Betrachtungsweise soll auch in der vorliegenden Patentanmeldung gelten.

Die Zielsetzung einer jeden katalytischen Festbettgasphasenoxidation von Propen zu Acrolein besteht grundsätzlich darin, eine möglichst hohe Raum-Zeit-Ausbeute (RZA) an Wertprodukt zu erzielen (das ist bei einer kontinuierlichen Verfahrensweise die je Stunde und Volumen der verwendeten Katalysatorschüttung in Litern erzeugte Grammmenge an Wertprodukt).

Es besteht deshalb generelles Interesse daran, die Gasphasenoxidation unter einer möglichst hohen Belastung der Katalysatorschüttung mit Propen (darunter wird die Menge an Propen in Normlitern (= NL; das Volumen in Liter, das die entsprechende Propenmenge bei Normalbedingungen, d. h., bei 25°C und 1 bar, einnehmen würde) verstanden, die als Bestandteil des Reaktionsgasgemisches pro Stunde durch einen Liter an Katalysatorschüttung geführt wird) durchzuführen, ohne dabei den bei einmaligem Durchgang des Reaktionsausgangsgemisches durch die Katalysatorschüttung erfolgenden Umsatz an Propen sowie die Selektivität der damit einhergehenden Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen.

Die Umsetzung des Vorgenannten wird durch die Tatsache beeinträchtigt, daß die Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein einerseits stark exotherm verläuft und andererseits von einer Vielfalt möglicher Parallel- und Folgereaktionen begleitet wird.

Mit zunehmender Propenbelastung der Katalysatorschüttung muß, bei Verwirklichung der angestrebten Randbedingung eines im wesentlichen gleichbleibenden Propenumsetzungsatzes, daher davon ausgegangen werden, daß infolge der erhöhten Wärmeproduktion die Selektivität der Wertproduktbildung abnimmt.

Die konventionellen Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, die dadurch charakterisiert sind, daß als ein Hauptbestandteil des inerten Verdünnungsgases Stickstoff und außerdem ein in einer Reaktionszone befindlicher und längs dieser Reaktion homogener, d. h., über die Katalysatorschüttung chemisch einheitlich zusammengesetzter, Festbettkatalysator verwendet und die Temperatur der Reaktionszone auf einem über die Reaktionszone einheitlichen Wert gehalten wird (unter Temperatur einer Reaktionszone wird hier die Temperatur der in der Reaktionszone befindlichen Katalysatorschüttung bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion verstanden; ist diese Temperatur innerhalb der Reaktionszone nicht konstant, so meint der Begriff Temperatur einer Reaktionszone hier den Zahlenmittelwert der Temperatur der Katalysatorschüttung längs der Reaktionszone), beschränken daher den anzuwendenden Wert der Propenbelastung der Katalysatorschüttung auf Werte  $\leq 155$  NL Propen/l Katalysatorschüttung · h (vgl. z. B. EP-A 15 565 (maximale Propenlast = 120 NL Propen/l · h), DE-C 28 30 765 (maximale Propenlast = 94,5 NL Propen/l · h), EP-A 804 465 (maximale Propenlast = 128 NL Propen/l · h), EP-B 279 374 (maximale Propenlast = 112 NL Propen/l · h), DE-C 25 13 405 (maximale Propenlast = 110 NL Propen/l · h), DE-A 33 00 044 (maximale Propenlast = 112 NL Propen/l · h), EP-A 575 897 (maximale Propenlast = 120 NL Propen/l · h), DE-C 33 38 380 (in im wesentlichen allen Beispielen beträgt die maximale Propenlast 126 NL Propen/l · h; nur im Fall einer speziellen Katalysatorzusammensetzung wurde eine Propenlast von 162 NL/l · h realisiert) und DE-A 198 55 913 (maximale Propenlast = 155 NL Propen/l · h)).

Die WO 98/24745 erachtet es bereits bei einer Propenbelastung von bis zu 148,8 NL Propen/l · h als erforderlich, die Katalysatorschüttung so zu strukturieren, daß ihre volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunimmt.

Die JP-A 91/294 239 offenbart zwar in einer beispielhaften Ausführungsform bei im wesentlichen konventioneller Verfahrensweise eine Propenlast der Katalysatorschüttung von 160 NL Propen/l · h für eine katalytische Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein als möglich, dies jedoch ebenfalls nur zum Preis einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches sukzessive zunehmenden volumenspezifischen Aktivität. Eine solche Verfahrensweise ist großtechnisch aber nur wenig praktikabel, wird die gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein üblicherweise doch in Rohrbündelreaktoren mit einigen tausend Kontaktrohren durchgeführt, von denen jedes einzelne mit der abgestuften Katalysatorschüttung beschickt werden muß.

Die EP-B 253 409 und das zugehörige Äquivalent, die EP-B 257 565, offenbaren, daß bei Verwendung eines inerten Verdünnungsgases das eine höhere molare Wärmekapazität als molekularer Stickstoff aufweist, der Anteil an Propen im Reaktionsgasausgangsgemisch erhöht werden kann. Nichtsdestotrotz liegt aber auch in den beiden vorgenannten Schriften die maximale realisierte Propenbelastung der Katalysatorschüttung bei 140 NL Propen/l · h.

# DE 199 10 506 A 1

Lediglich in der EP-A 293 224 wurden bisher Propenbelastungen oberhalb von 160 Nl Propen/l · h realisiert. Dies allerdings auf Kosten eines speziellen zu verwendenden inerten Verdünnungsgases, das völlig frei von molekularem Stickstoff ist. Nachteilig an diesem Verdünnungsgas ist insbesondere, daß es sich bei all seinen Bestandteilen, im Unterschied zu molekularem Stickstoff, um Wertprodukte handelt, die bei einer kontinuierlichen Durchführung des Verfahrens in aufwendiger Weise aus Gründen der Wirtschaftlichkeit wenigstens teilweise in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden müssen.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand daher darin, ein wie eingangs definiertes Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein zur Verfügung zu stellen, das eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt gewährleistet, ohne die Nachteile der Hochlastfahrweisen des Standes der Technik aufzuweisen.

Demgemäß wurde ein Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer (vorzugsweise wenigstens ein Mo, Bi und Fe) enthaltendes Multimetalloxid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Acrylsäurenebenproduktbildung zusammengekommen  $\geq 90$  mol-% betragen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß

- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
- b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 330°C und die Temperatur der Reaktionszone B 300 bis 365°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
- c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A, B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
- d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.

Bevorzugt erstreckt sich die Reaktionszone A bis zu einem Propenumsatz von 50 bis 70 mol-% und besonders bevorzugt bis zu einem Propenumsatz von 65 bis 75 mol-%.

Die Temperatur der Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß in vorteilhafter Weise 300 bis 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Ferner liegt die Temperatur der Reaktionszone B bevorzugt wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A.

Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B gewählt werden. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz beim erfindungsgemäßen Verfahren aber nicht mehr als 50°C betragen. D. h., die Differenz zwischen der Temperatur der Reaktionszone A und der Temperatur der Reaktionszone B kann erfindungsgemäß bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen.

In der Regel wird der auf den Durchgang bezogene Propenumsatz beim erfindungsgemäßen Verfahren  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-% betragen. Die Selektivität der Wertproduktbildung wird dabei regelmäßig  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-%, häufig  $\geq 95$  mol-% oder  $\geq 96$  mol-% bzw.  $\geq 97$  mol-% betragen.

In überraschender Weise gilt das Vorgenannte nicht nur bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von  $\geq 165$  Nl/l · h oder von  $\geq 170$  Nl/l · h bzw.  $\geq 175$  Nl/l · h oder  $\geq 180$  Nl/l · h, sondern auch bei Propenbelastungen der Katalysatorschüttung von  $> 185$  Nl/l · h oder  $\geq 190$  Nl/l · h bzw.  $\geq 200$  Nl/l · h oder  $\geq 210$  Nl/l · h sowie bei Belastungswerten  $\geq 220$  Nl/l · h oder  $\geq 230$  Nl/l · h bzw.  $\geq 240$  Nl/l · h oder  $\geq 250$  Nl/l · h.

Dabei überrascht, daß vorgenannte Werte selbst dann erreichbar sind, wenn das erfindungsgemäß verwendete Inertgas zu  $\geq 30$  Vol.-%, oder zu  $\geq 40$  Vol.-%, oder zu 50 Vol.-%, oder zu  $\geq 60$  Vol.-%, oder zu  $\geq 70$  Vol.-%, oder zu  $\geq 80$  Vol.-%, oder zu  $\geq 90$  Vol.-%, oder zu  $\geq 95$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht. Bei Propenbelastungen oberhalb von 250 Nl/l · h wird für das erfindungsgemäße Verfahren die Mitverwendung von inerten (inerte Verdünnungsgase sollen generell solche sein, die sich beim einmaligen Durchgang zu weniger als 5%, bevorzugt zu weniger als 2% umsetzen) Verdünnungsgasen wie Propan, Ethan, Methan, Pentan, Butan, CO<sub>2</sub>, CO, Wasserdampf und/oder Edelgassen empfohlen. Selbstverständlich können diese Gase und ihre Gemische aber auch bereits bei geringeren Belastungen mitverwendet oder als alleinige Verdünnungsgase verwendet werden. Ferner überrascht, daß das erfindungsgemäße Verfahren mit einer über beide Reaktionszonen betrachtet homogenen, d. h., chemisch einheitlichen, Katalysatorschüttung durchgeführt werden kann, ohne in nennenswertem Umfang Umsatz- und/oder Selektivitätseinbußen zu erleiden.

Normalerweise wird beim erfindungsgemäßen Verfahren die Propenbelastung den Wert von 600 Nl/l · h nicht überschreiten. In typischer Weise liegen die Propenbelastungen beim erfindungsgemäßen Verfahren ohne nennenswerten Verlust von Umsatz und Selektivität bei Werten  $\leq 300$  Nl/l · h, häufig  $\leq 250$  Nl/l · h.

Der Arbeitsdruck kann beim erfindungsgemäßen Verfahren sowohl unterhalb von Normaldruck (z. B. bis zu 0,5 bar) als auch oberhalb von Normaldruck liegen. Typischerweise wird der Arbeitsdruck bei Werten von 1 bis 5 bar, häufig 1,5 bis 3,5 bar liegen. Normalerweise wird der Reaktionsdruck 100 bar nicht überschreiten.

Das molare Verhältnis von C<sub>2</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> im Reaktionsgasausgangsgemisch muß erfindungsgemäß  $\geq 1$  betragen. Üblicherweise wird dieses Verhältnis bei Werten  $\leq 3$  liegen. Häufig beträgt das molare Verhältnis von C<sub>2</sub> : C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> im Reaktionsgasausgangsgemisch erfindungsgemäß  $\geq 1,5$  und  $\leq 2,0$ .

Als Quelle für den im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens erforderlichen molekularen Sauerstoff kommt sowohl Luft, als auch an molekularem Stickstoff entreicherte Luft (z. B.  $\geq 90$  Vol.-% O<sub>2</sub>,  $\leq 10$  Vol.-% N<sub>2</sub>) in Betracht.

# DE 199 10 506 A 1

Der Propenanteil im Reaktionsgasausgangsgemisch kann erfundungsgemäß z. B. bei Werten von 4 bis 15 Vol.-%, häufig bei 5 bis 12 Vol.-% bzw. 5 bis 8 Vol.-% liegen (jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen).

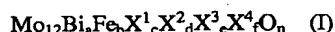
Häufig wird man das erfundungsgemäße Verfahren bei einem Propen : Sauerstoff : indifferente Gase (einschließlich Wasserdampf) Volumenverhältnis im Reaktionsgasausgangsgemisch von 1 : (1,0 bis 3,0) : (5 bis 25), vorzugsweise 1 : (1,7 bis 2,3) : (10 bis 15) durchführen.

Normalerweise enthält das Reaktionsgasausgangsgemisch neben den genannten Bestandteilen im wesentlichen keine weiteren Komponenten.

Als Festbettkatalysatoren kommen für das erfundungsgemäße Verfahren alle diejenigen in Betracht, deren Aktivmasse wenigstens ein Mo, Bi und Fe enthaltendes Multimetallocid ist.

D. h., prinzipiell können alle diejenigen Katalysatoren, die in den Schriften DE-C 33 38 380, DE-A 199 02 562, EP-A 15 565, DE-C 28 30 765, EP-A 807 465, EP-A 279 374, DE-A 33 00 044, EP-A 575 897, US-A 44 38 217, DE-A 198 55 913, WO 98/24746, DE-A 197 46 210 (diejenigen der allgemeinen Formel II), JP-A 91/294 239, EP-A 293 224 und EP-A 700 714 offenbart werden, erfundungsgemäß eingesetzt werden. Dies gilt insbesondere für die beispielhaften Ausführungsformen in diesen Schriften, unter denen jene der EP-A 15 565, der EP-A 575 897, der DE-A 197 46 210 und der DE-A 198 55 913 besonders bevorzugt werden. Besonders hervorzuheben sind in diesem Zusammenhang ein Katalysator gemäß Beispiel 1c aus der EP-A 15565 sowie ein in entsprechender Weise herzustellender Katalysator, dessen Aktivmasse jedoch die Zusammensetzung  $Mo_{12}Ni_{6,5}Zn_2Fe_2Bi_1P_{0,0065}K_{0,06}O_x \cdot 10S_iO_2$  aufweist. Ferner sind hervorzuheben das Beispiel mit der laufenden Nr. 3 aus der DE-A 198 55 913 (Stöchiometrie:  $Mo_{12}Co_7Fe_3Bi_{0,6}K_{0,08}Si_{1,6}O_x$ ) als Hohlzyllindervollkatalysator der Geometrie 5 mm × 3 mm × 2 mm (Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser) sowie der Multimetallocid-II-Vollkatalysator gemäß Beispiel 1 der DE-A 197 46 210. Ferner wären die Multimetallocid-Katalysatoren der US-A 44 38 217 zu nennen. Letzteres gilt insbesondere dann, wenn diese Hohlzylinder eine Geometrie 5 mm × 2 mm × 2 mm, oder 5 mm × 3 mm × 2 mm, oder 6 mm × 3 mm × 3 mm, oder 7 mm × 3 mm × 4 mm (Jeweils Außendurchmesser × Höhe × Innendurchmesser) aufweisen.

Eine Vielzahl der erfundungsgemäß geeigneten Multimetallocidaktivmassen lässt sich unter der allgemeinen Formel I



in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

$X^1$  = Nickel und/oder Kobalt,

$X^2$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall

$X^3$  = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

$X^4$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

a = 0,5 bis 5,

b = 0,01 bis 5, vorzugsweise 2 bis 4,

c = 0 bis 10, vorzugsweise 3 bis 10;

d = 0 bis 2, vorzugsweise 0,02 bis 2

e = 0 bis 8, vorzugsweise 0 bis 5,

f = 0 bis 10 und

n = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird, subsummiert.

Sie sind in an sich bekannter Weise erhältlich (siehe z. B. die DE-A 40 23 239) und werden üblicherweise in Substanz zu Kugeln, Ringen oder Zylindern geformt oder auch in Gestalt von Schalenkatalysatoren, d. h., mit der Aktivmasse beschichteten vorgeformten, inerten Trägerkörpern, eingesetzt. Selbstverständlich können sie aber auch in Pulverform als Katalysatoren angewendet werden. Selbstverständlich kann erfundungsgemäß auch der Bi, Mo und Fe umfassende Multimetallocidkatalysator ACS-4 der Fa. Nippon Schokubai verwendet werden.

Prinzipiell können als erfundungsgemäß geeignete Aktivmassen, insbesondere solche der allgemeinen Formel I, in einfacher Weise dadurch hergestellt werden, daß man von geeigneten Quellen ihrer elementaren Konstituenten ein möglichst inniges, vorzugsweise feinteiliges, ihrer Stöchiometrie entsprechend zusammengesetztes, Trockengemisch erzeugt und dieses bei Temperaturen von 350 bis 650°C calciniert. Die Calcination kann sowohl unter Inertgas als auch unter einer oxidativen Atmosphäre wie z. B. Luft (Gemisch aus Inertgas und Sauerstoff) sowie auch unter reduzierender Atmosphäre (z. B. Gemisch aus Inertgas, NH<sub>3</sub>, CO und/oder H<sub>2</sub>) erfolgen. Die Calcinationsdauer kann einige Minuten bis einige Stunden betragen und nimmt üblicherweise mit der Temperatur ab. Als Quellen für die elementaren Konstituenten der Multimetallocidaktivmassen I kommen solche Verbindungen in Betracht, bei denen es sich bereits um Oxide handelt und/oder um solche Verbindungen, die durch Erhitzen, wenigstens in Anwesenheit von Sauerstoff, in Oxide überführbar sind.

Neben den Oxiden kommen als solche Ausgangsverbindungen vor allem Halogenide, Nitrate, Formiate, Oxalate, Citrate, Acetate, Carbonate, Aminkomplexe, Ammonium-Salze und/oder Hydroxide in Betracht (Verbindungen wie NH<sub>4</sub>OH, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, NH<sub>4</sub>CHO<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, NH<sub>4</sub>CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub> und/oder Ammoniumoxalat, die spätestens beim späteren Calcinieren zu vollständig gasförmig entweichenden Verbindungen zerfallen und/oder zersetzt werden können, können in das innige Trockengemisch zusätzlich eingearbeitet werden).

Das innige Vermischen der Ausgangsverbindungen zur Herstellung von Multimetallocidmassen I kann in trockener oder in nasser Form erfolgen. Erfolgt er in trockener Form, so werden die Ausgangsverbindungen zweckmäßigerverweise als feinteilige Pulver eingesetzt und nach dem Mischen und gegebenenfalls Verdichten der Calcinierung unterworfen. Vorzugsweise erfolgt das innige Vermischen jedoch in nasser Form. Üblicherweise werden dabei die Ausgangsverbindungen in Form einer wässrigen Lösung und/oder Suspension miteinander vermischt. Besonders innige Trockengemische werden beim beschriebenen Mischverfahren dann erhalten, wenn ausschließlich von in gelöster Form vorliegenden Quellen der elementaren Konstituenten ausgegangen wird. Als Lösungsmittel wird bevorzugt Wasser eingesetzt. Anschließend wird die erhaltene wässrige Masse getrocknet, wobei der Trocknungsprozeß vorzugsweise durch Sprühtröck-

# DE 199 10 506 A 1

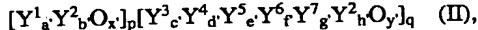
nung der wäßrigen Mischung mit Austrittstemperaturen von 100 bis 150°C erfolgt.

Die erfindungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen, insbesondere jene der allgemeinen Formel I, können für das erfindungsgemäß Verfahren sowohl in Pulverform als auch zu bestimmten Katalysatorgeometrien geformt eingesetzt werden, wobei die Formgebung vor oder nach der abschließenden Calcination erfolgen kann. Beispielsweise können aus der Pulverform der Aktivmasse oder ihrer uncalcinierten und/oder partiell calcinierten Vorläufermasse durch Verdichten zur gewünschten Katalysatorgeometrie (z. B. durch Tablettieren, Extrudieren oder Strangpressen) Vollkatalysatoren hergestellt werden, wobei gegebenenfalls Hilfsmittel wie z. B. Graphit oder Stearinäure als Gleitmittel und/oder Formhilfsmittel und Verstärkungsmittel wie Mikrofasern aus Glas, Asbest, Siliciumcarbid oder Kaliumtitannat zugesetzt werden können. Geeignete Vollkatalysatorgeometrien sind z. B. Vollzylinder oder Hohlzylinder mit einem Außendurchmesser und einer Länge von 2 bis 10 mm. Im Fall der Hohlzylinder ist eine Wandstärke von 1 bis 3 mm zweckmäßig. Selbstverständlich kann der Vollkatalysator auch Kugelgeometrie aufweisen, wobei der Kugeldurchmesser 2 bis 10 mm betragen kann.

Selbstverständlich kann die Formgebung der pulvelförmigen Aktivmasse oder ihrer pulvelförmigen, noch nicht und/oder partiell calcinierten, Vorläufermasse auch durch Aufbringen auf vorgeformte inerte Katalysatorträger erfolgen. Die Beschichtung der Trägerkörper zur Herstellung der Schalenkatalysatoren wird in der Regel in einem geeigneten drehbaren Behälter ausgeführt, wie es z. B. aus der DE-A 29 09 671, der EP-A 293 859 oder aus der EP-A 714 700 bekannt ist. Zweckmäßigerweise wird zur Beschichtung der Trägerkörper die aufzubringende Pulvermasse befeuchtet und nach dem Aufbringen, z. B. mittels heißer Luft, wieder getrocknet. Die Schichtdicke der auf den Trägerkörper aufgebrachten Pulvermasse wird zweckmäßigerweise im Bereich 10 bis 1000 µm, bevorzugt im Bereich 50 bis 500 µm und besonders bevorzugt im Bereich 150 bis 250 µm liegend, gewählt.

Als Trägermaterialien können dabei übliche poröse oder unporöse Aluminiumoxide, Siliciumdioxid, Thoriumdioxid, Zirkondioxid, Siliciumcarbid oder Silikate wie Magnesium- oder Aluminiumsilikat verwendet werden. Die Trägerkörper können regelmäßig oder unregelmäßig geformt sein, wobei regelmäßig geformte Trägerkörper mit deutlich ausgebildeter Oberflächenrauhigkeit, z. B. Kugeln oder Hohlzylinder, bevorzugt werden. Geeignet ist die Verwendung von im wesentlichen unporösen, oberflächenrauen, kugelförmigen Trägern aus Steatit, deren Durchmesser 1 bis 8 mm, bevorzugt 4 bis 5 mm beträgt. Geeignet ist aber auch die Verwendung von Zylindern als Trägerkörper, deren Länge 2 bis 10 mm und deren Außendurchmesser 4 bis 10 mm beträgt. Im Fall von erfindungsgemäß geeigneten Ringen als Trägerkörper liegt die Wanddicke darüber hinaus üblicherweise bei 1 bis 4 mm. Erfindungsgemäß bevorzugt zu verwendende ringförmige Trägerkörper besitzen eine Länge von 3 bis 6 mm, einen Außendurchmesser von 4 bis 8 mm und eine Wanddicke von 1 bis 2 mm. Erfindungsgemäß geeignet sind vor allem auch Ringe der Geometrie 7 mm × 3 mm × 4 mm (Außendurchmesser × Länge × Innendurchmesser) als Trägerkörper. Die Feinheit der auf die Oberfläche des Trägerkörpers aufzubringenden katalytisch aktiven Oxidmassen wird selbsttendend an die gewünschte Schalendicke angepaßt (vgl. EP-A 714 700).

Günstige erfindungsgemäß zu verwendende Multimetallocidaktivmassen sind ferner Massen der allgemeinen Formel II



in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

$Y^1$  = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,

$Y^2$  = Molybdän und/oder Wolfram,

$Y^3$  = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,

$Y^4$  = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,

$Y^5$  = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,

$Y^6$  = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,

$Y^7$  = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

$a' = 0,01$  bis 8,

$b' = 0,1$  bis 30,

$c' = 0$  bis 4,

$d' = 0$  bis 20,

$e' = 0$  bis 20,

$f' = 0$  bis 6,

$g' = 0$  bis 15,

$h' = 8$  bis 16,

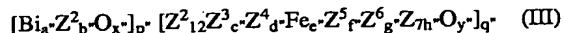
$x', y'$  = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

$p, q$  = Zahlen, deren Verhältnis  $p/q$  0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer lokalen Zusammensetzung  $Y^1_a Y^2_b O_x$ , deren Größtdurchmesser (längste durch den Schwerpunkt des Bereichs gehende Verbindungsstrecke zweier auf der Oberfläche (Grenzfläche) des Bereichs befindlicher Punkte) 1 nm bis 100 µm, häufig 10 nm bis 500 nm oder 1 µm bis 50 bzw. 25 µm, beträgt.

Besonders vorteilhafte erfindungsgemäß Multimetallocidmassen II sind solche, in denen  $Y^1$  Wismut ist.

Unter diesen werden wiederum jene bevorzugt, die der allgemeinen Formel III



in der die Varianten folgende Bedeutung haben:

$Z^2$  = Molybdän und/oder Wolfram,

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 10 506 A 1

$Z^3$  = Nickel und/oder Kobalt,

$Z^4$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall,

$Z^5$  = Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer und/oder Blei,

$Z^6$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

5     $Z^7$  = Kupfer, Silber und/oder Gold,

a" = 0,1 bis ,

b" = 0,2 bis 2,

c" = 3 bis 10,

d" = 0,02 bis 2,

10   e" = 0,01 bis 5, vorzugsweise 0,1 bis 3,

f" = 0 bis 5,

g" = 0 bis 10,

h" = 0 bis 1,

x", y" = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Element in III bestimmt werden;

15   p", q" = Zahlen, deren Verhältnis  $p"/q"$  0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 2 beträgt,

entsprechen, wobei diejenigen Massen III ganz besonders bevorzugt werden, in denen  $Z^{2b} = (\text{Wolfram})_{b-}$  und  $Z^{212} = (\text{Molybdän})_{12}$  ist.

Ferner ist es von Vorteil, wenn wenigstens 25 mol-% (bevorzugt wenigstens 50 mol-% und besonders bevorzugt wenigstens 100 mol-%) des gesamten Anteils  $[y_1^a y_2^b O_x]_p ([Bi_a Z^{2b} O_x]_p)$  der erfundungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen II (Multimetallocidmassen III) in den erfundungsgemäß geeigneten Multimetallocidmassen II (Multimetallocidmassen III) in Form dreidimensional ausgehender, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer lokalen Umgebung verschiedenen chemischen Zusammensetzung abgegrenzter, Bereiche der chemischen Zusammensetzung  $y_1^a y_2^b O_x [Bi_a Z^{2b} O_x]$  vorliegen, deren Größtdurchmesser im Bereich 1 nm bis 100  $\mu\text{m}$  liegt.

25   Hinsichtlich der Formgebung gilt bezüglich Multimetallocidmassen II-Katalysatoren das bei den Multimetallocidmassen I-Katalysatoren Gesagte.

Die Herstellung von Multimetallocidmassen II-Aktivmassen ist z. B. in der EP-A 575 897 sowie in der DE-A 198 55 913 beschrieben.

Im anwendungstechnisch zweckmäßiger Weise erfolgt die Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens in einem

30 Zweizonenrohrbündelreaktor. Eine bevorzugte Variante eines erfundungsgemäß einsetzbaren Zweizonenrohrbündelreaktors offenbart die DE-C 28 30 765. Aber auch die in der DE-C 25 13 405, der US-A 31 47 084, der DE-A 22 01 528 und der DE-A 29 03 218 offenbarten Zweizonenrohrbündelreaktoren sind für eine Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens geeignet.

D. h., in einfachster Weise befindet sich der erfundungsgemäß zu verwendende Festbettkatalysator in den Metallrohren eines Rohrbündelreaktors und um die Metallrohre werden zwei voneinander im wesentlichen räumlich getrennte Temperiermedien, in der Regel Salzschmelzen, geführt. Der Rohrabschnitt, über den sich das jeweilige Salzbad erstreckt, repräsentiert erfundungsgemäß eine Reaktionszone. D. h., in einfachster Weise umströmt ein Salzbad A denjenigen Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone A), in welchem sich die oxidative Umsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzes im Bereich von 40 bis 80 mol-% vollzieht und ein Salzbad B umströmt den Abschnitt der Rohre (die Reaktionszone B), in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zum Erreichen eines Umsatzwertes von wenigstens 90 mol-% vollzieht bei Bedarf können sich an die erfundungsgemäß anzuwendenden Reaktionszonen A, B weitere Reaktionszonen anschließen, die auf individuellen Temperaturen gehalten werden).

35   Anwendungstechnisch zweckmäßig umfaßt das erfundungsgemäße Verfahren keine weiteren Reaktionszonen. D. h., das Salzbad B umströmt zweckmäßig den Abschnitt der Rohre, in welchem sich die oxidative Anschlußumsetzung des Propens (beim einfachen Durchgang) bis zu einem Umsatzwert  $\geq 92$  mol-% oder  $\geq 94$  mol-% oder mehr vollzieht.

40   Üblicherweise liegt der Beginn der Reaktionszone B hinter dem Heißpunktmaximum der Reaktionszone A. Das Heißpunktmaximum der Reaktionszone B liegt normalerweise unterhalb der Heißpunktmaximaltemperatur der Reaktionszone A.

45   Die beiden Salzbäder A, B können erfundungsgemäß relativ zur Strömungsrichtung des durch die Reaktionsrohre strömenden Reaktionsgasgemisches im Gleichstrom oder im Gegenstrom durch den die Reaktionsrohre umgebenden Raum geführt werden. Selbstverständlich kann erfundungsgemäß auch in der Reaktionszone A eine Gleichströmung und in der Reaktionszone B eine Gegenströmung (oder umgekehrt) angewandt werden.

50   Selbstverständlich kann man in allen vorgenannten Fallkonstellationen innerhalb der jeweiligen Reaktionszone der, relativ zu den Reaktionsrohren, erfolgenden Parallelströmung der Salzschmelze noch eine Querströmung überlagern, so daß die einzelne Reaktionszone einem wie in der EP-A 700 714 oder in der EP-A 700 893 beschriebenen Rohrbündelreaktor entspricht und insgesamt im Längsschnitt durch das Kontaktrohrbündel ein mäanderförmiger Strömungsverlauf des Wärmeaustauschmittels resultiert.

55   Zweckmäßigweise wird das Reaktionsgasausgangsgemisch der Katalysatorbeschickung auf die Reaktionstemperatur vorerwärm't zugeführt.

Üblicherweise sind in den vorgenannten Rohrbündelreaktoren die Kontaktrohre aus ferritischem Stahl gefertigt und weisen in typischer Weise eine Wanddicke von 1 bis 3 mm auf. Ihr Innendurchmesser beträgt in der Regel 20 bis 30 mm, häufig 22 bis 26 mm. Anwendungstechnisch zweckmäßig beläßt sich die im Rohrbündelbehälter untergebrachte Anzahl an Kontaktrohren auf wenigstens 5000, vorzugsweise auf wenigstens 10000. Häufig beträgt die Anzahl der im Reaktionsbehälter untergebrachten Kontaktrohre 15000 bis 30000. Rohrbündelreaktoren mit einer oberhalb von 40000 liegenden Anzahl an Kontaktrohren bilden eher die Ausnahme. Innerhalb des Behälters sind die Kontaktrohre im Normalfall homogen verteilt angeordnet, wobei die Verteilung zweckmäßig so gewählt wird, daß der Abstand der zentralen Innenachsen von zueinander nächstliegenden Kontaktrohren (die sogenannte Kontaktrohrteilung) 35 bis 45 mm beträgt (vgl.

# DE 199 10 506 A 1

z. B. EP-B 468 290).

Als Wärmeaustauschmittel eignen sich insbesondere fluide Temperiermedien. Besonders günstig ist die Verwendung von Schmelzen von Salzen wie Kaliumnitrat, Kaliumnitrit, Natriumnitrit und/oder Natriumnitrat, oder von niedrig schmelzenden Metallen wie Natrium Quecksilber sowie Legierungen verschiedener Metalle.

In der Regel wird bei allen vorstehend erwähnten Konstellationen der Stromführung in den Zweizonenrohrbündelreaktoren die Fließgeschwindigkeit innerhalb der beiden erforderlichen Wärmeaustauschmittlkreisläufen so gewählt, daß die Temperatur des Wärmeaustauschmittels von der Eintrittsstelle in die Reaktionszone bis zur Austrittsstelle aus der Reaktionszone um 0 bis 15°C ansteigt. D. h., das vorgenannte  $\Delta T$  kann erfindungsgemäß 1 bis 10°C, oder 2 bis 8°C oder 3 bis 6°C betragen.

Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A beträgt erfindungsgemäß normalerweise 300 bis 330°C. Die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B beträgt erfindungsgemäß normalerweise einerseits 300 bis 365°C und liegt andererseits gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels.

Bevorzugt liegt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Eintrittstemperatur des in die Reaktionszone A eintretenden Wärmeaustauschmittels. Die Differenz zwischen den Eintrittstemperaturen in die Reaktionszone A bzw. B kann erfindungsgemäß somit bis zu 20°C, bis zu 25°C, bis zu 30°C, bis zu 40°C, bis zu 45°C oder bis zu 50°C betragen. Normalerweise wird die vorgenannte Temperaturdifferenz aber nicht mehr als 50°C betragen. Je höher die Propenbelastung der Katalysatorschüttung beim erfindungsgemäßen Verfahren gewählt wird, um so größer sollte die Differenz zwischen der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone A und der Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B sein.

Mit Vorteil beträgt die Eintrittstemperatur des Wärmeaustauschmittels in die Reaktionszone B erfindungsgemäß 300 bis 340°C und besonders vorteilhaft 310 bis 330°C.

Selbstverständlich können beim erfindungsgemäßen Verfahren die beiden Reaktionszonen A, B auch in räumlich voneinander getrennten Rohrbündelreaktoren realisiert sein. Bei Bedarf kann zwischen den beiden Reaktionszonen auch ein Wärmetauscher angebracht werden. Selbstredend können die beiden Reaktionszonen A, B auch als Wirbelbett gestaltet werden.

Ferner können beim erfindungsgemäßen Verfahren auch Katalysatorschüttungen verwendet werden, deren volumenspezifische Aktivität in Strömungsrichtung des Reaktionsgemisches kontinuierlich, abrupt oder stufenförmig zunimmt (dies kann wie in der WO 98/24746 oder wie in der JP-A 91/294 239 beschrieben oder auch durch Verdünnung mit Inertmaterial bewirkt werden). Ebenso können für die beschriebene Zweizonenfahrweise auch die in der EP-A 293 224 und in der EP-B 257 565 empfohlenen inerten Verdünnungsgase (z. B. nur Propan oder nur Methan etc.) eingesetzt werden. Letzteres bei Bedarf auch kombiniert mit einer in Strömungsrichtung des Reaktionsgasgemisches zunehmenden volumenspezifischen Aktivität der Katalysatorschüttung.

Es sei an dieser Stelle auch noch einmal darauf hingewiesen, daß für eine Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens insbesondere auch der in der DE-AS 22 01 528 beschriebene Zweizonenrohrbündelreaktortyp verwendet werden kann, der die Möglichkeit beinhaltet, vom heißenen Wärmeaustauschmittel der Reaktionszone B eine Teilmenge an die Reaktionszone A abzuführen, um gegebenenfalls ein Anwärmten eines kalten Reaktionsgasausgangsgemisches oder eines kalten Kreisgases zu bewirken.

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich insbesondere für eine kontinuierliche Durchführung. Es überrascht, daß es bei einmaligem Durchgang eine erhöhte Raum-Zeit-Ausbeute der Wertproduktbildung ermöglicht, ohne gleichzeitig die Selektivität der Wertproduktbildung nennenswert zu beeinträchtigen. Vielmehr wird in der Regel tendenziell sogar eine erhöhte Selektivität der Wertproduktbildung beobachtet.

Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der im Bereich des erhöhten Propenumsatzes vorliegenden erhöhten Temperaturen eine geringere Readsorption des gebildeten Acroleins an den Festbettkatalysator bedingt.

Bemerkenswert ist ferner, daß die Katalysatorlebensdauer beim erfindungsgemäßen Verfahren trotz der extremen Katalysatorbelastung mit Reaktanden im vollen Umfang zu befriedigen vermag.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird kein reines Acrolein sondern ein Gemisch erhalten, von dessen Nebenkomponenten das Acrolein in an sich bekannter Weise abgetrennt werden kann. Nicht umgesetztes Propen sowie verwendetes und/oder im Verlauf der Reaktion gebildetes inertes Verdünnungsgas können in die Gasphasenoxidation rückgeführt werden. Bei einer Verwendung des Acroleins zur Herstellung von Acrylsäure durch zweistufige katalytische Gasphasenoxidation von Propen werden die Acrolein enthaltenden Reaktionsgase in der Regel ohne Abtrennung der Nebenkomponenten in die zweite Oxidationsstufe überführt. Natürlich kann die erfindungsgemäße Zweizonenfahrweise bei Bedarf auch im Fall konventioneller Propenlasten angewendet werden.

Im übrigen sind in dieser Schrift Umsatz, Selektivität und Verweilzeit, falls nichts anderes erwähnt wird, wie folgt definiert:

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# DE 199 10 506 A 1

5

$$\text{Umsatz } U_p \text{ an Propen (\%)} = \frac{\text{Molzahl umgesetztes Propen}}{\text{Molzahl eingesetztes Propen}} \times 100$$

10 Selektivität  $S_A$  der Acroleinbildung (%) =  $\frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$

15 Selektivität  $S_{AS}$  der Acrylsäurenebenproduktbildung (%) =  $\frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$

20 Selektivität  $S_{WP}$  der Wertproduktbildung (%) =  $\frac{\text{Molzahl Propen umgesetzt zu Acrolein und zu Acrylsäure}}{\text{Molzahl umgesetztes Propen}} \times 100$

30 Verweilzeit (sec) =  $\frac{\text{mit Katalysator gefülltes Leervolumen des Reaktors (l)}}{\text{durchgesetzte Menge Reaktionsgasausgangsgemisch (l/h)}} \times 3600$

35 Beispiele

a) Katalysatorherstellung

40 1. Herstellung einer Ausgangsmasse 1

In 775 kg einer wäßrigen salpetersauren Wismutnitratlösung (11,2 Gew.-% Bi, freie Salpetersäure 3 bis 5 Gew.-%; Massendichte: 1,22 bis 1,27 g/ml) wurden bei 25°C portionsweise 209,3 kg Wolframsäure (72,94 Gew.-% W) eingetragen. Das resultierende wäßrige Gemisch wurde anschließend noch 2 h bei 25°C gerührt und anschließend sprühgetrocknet.

Die Sprühgetrocknung erfolgte in einem Drehscheibensprühurm im Gegenstrom bei einer Gaseintrittstemperatur von  $300 \pm 10^\circ\text{C}$  und einer Gasaustrittstemperatur von  $100 \pm 10^\circ\text{C}$ . Das erhaltene Sprühpulver wurde anschließend bei einer Temperatur im Bereich von 780 bis 810°C calciniert (im luftdurchströmten Drehrohrofen ( $1,54 \text{ m}^3$  Innenvolumen, 200 Nm $^3$  Luft/h)). Wesentlich bei der genauen Einstellung der Calcinationstemperatur ist, daß sie an der angestrebten Phasenzusammensetzung des Calcinationsprodukts orientiert zu erfolgen hat. Gewünscht sind die Phasen  $\text{WO}_3$  (monoklin) und  $\text{Bi}_2\text{W}_2\text{O}_9$ , unerwünscht ist das Vorhandensein von  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  (Russellit). Sollte daher nach der Calcination die Verbindung  $\gamma\text{-Bi}_2\text{WO}_6$  anhand eines Reflexes im Pulverröntgendiffraktogramm bei einem Reflexwinkel von  $2\Theta = 28,4^\circ$  ( $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung) noch nachweisbar sein, so ist die Präparation zu wiederholen und die Calcinationstemperatur innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs zu erhöhen, bis das Verschwinden des Reflexes erreicht wird. Das so erhaltene vorgebildete calcinierte Mischoxid wurde gemahlen, so daß der  $X_{50}$ -Wert (vgl. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 6<sup>th</sup> Edition (1998) Electronic Release, Kapitel 3.1.4 oder DIN 66 141) der resultierenden Körnung 5  $\mu\text{m}$  betrug. Das Mahlgut wurde dann mit 1 Gew.-% (bezogen auf das Mahlgut) feinteiligem  $\text{SiO}_2$  (Rüttelgewicht 150 g/l;  $X_{50}$ -Wert der  $\text{SiO}_2$ -Partikel betrug 10  $\mu\text{m}$ , die BET-Oberfläche betrug 100  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

60 2. Herstellung einer Ausgangsmasse 2

Eine Lösung A wurde hergestellt indem man bei 60°C unter Rühren in 600 l Wasser 213 kg Ammoniumheptamolybdat löste und die resultierende Lösung unter Aufrechterhaltung der 60°C und Rühren mit 0,97 kg einer 20°C aufweisen den wäßrigen Kaliumhydroxidlösung (46,8 Gew.-% KOH) versetzte.

Eine Lösung B wurde hergestellt indem man bei 60°C in 262,9 kg einer wäßrigen Cobaltnitratlösung (12,4 Gew.-% Co) 116,25 kg einer wäßrigen Eisennitratlösung (14,2 Gew.-% Fe) eintrug. Anschließend wurde unter Aufrechterhaltung der 60°C die Lösung B über einen Zeitraum von 30 Minuten kontinuierlich in die vorgelegte Lösung A gepumpt. An-

# DE 199 10 506 A 1

schließend wurde 15 Minuten bei 60°C gerührt. Dann wurden dem resultierenden wässrigen Gemisch 19,16 kg eines Kieselgels (46,80 Gew.-% SiO<sub>2</sub>, Dichte: 1,36 bis 1,42 g/ml, pH 8,5 bis 9,5, Alkaligehalt max. 0,5 Gew.-%) zugegeben und danach noch weitere 15 Minuten bei 60°C gerührt.

Anschließend wurde in einem Drehscheibensprühturm im Gegenstrom sprühgetrocknet (Gaseintrittstemperatur: 400 ± 10°C, Gasaustrittstemperatur: 140 ± 5°C). Das resultierende Sprühpulver wies einen Glühverlust von ca. 30 Gew.-% auf (3 h bei 600°C glühen).

## 3. Herstellung der Multimetallocidaktivmasse

Die Ausgangsmasse 1 wurde mit der Ausgangsmasse 2 in der für eine Multimetallocidaktivmasse der Stöchiometrie

10



erforderlichen Menge homogen vermischt. Bezogen auf die vorgenannte Gesamtmasse wurden zusätzlich 1,5 Gew.-% feinteiliges Graphit (Siebanalyse: min. 50 Gew.-% < 24 µm, max. 10 Gew.-% > 24 µm und < 48 µm, max. 5 Gew.-% > 48 µm, BET-Oberfläche: 6 bis 13 m<sup>2</sup>/g) homogen eingemischt. Das resultierende Trockengemisch wurde zu Hohlzylindern mit 3 mm Länge, 5 mm Außendurchmesser und 1,5 mm Wandstärke verpreßt und anschließend wie folgt thermisch behandelt.

Im Luft durchströmten Muffelofen (60 l Innenvolumen, 1 l/h Luft pro Gramm Aktivmassevorläufermasse) wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h zunächst von Raumtemperatur (25°C) auf 190°C aufgeheizt. Diese Temperatur wurde für 1 h aufrechterhalten und dann mit einer Aufheizrate von 60°C/h auf 210°C erhöht. Die 210°C wurden wiederum während 1 h aufrechterhalten, bevor sie mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 230°C erhöht wurde. Diese Temperatur wurde ebenfalls 1 h aufrechterhalten bevor sie, wiederum mit einer Aufheizrate von 60°C/h, auf 265°C erhöht wurde. Die 265°C wurden anschließend ebenfalls während 1 h aufrechterhalten. Danach wurde zunächst auf Raumtemperatur abgekühlt und damit die Zersetzungphase im wesentlichen abgeschlossen. Dann wurde mit einer Aufheizrate von 180°C/h auf 465°C erhitzt und diese Calcinationstemperatur während 4 h aufrechterhalten.

Die resultierenden Vollkatalysatorringe wurden für die nachfolgend beschriebene katalytische Gasphasenoxidation des Propens verwendet.

## b) Gasphasenkatalytische Oxidation von Propen zu Acrolein

30

### 1. Beschickung des Reaktionsrohrs

Ein Reaktionsrohr (V2A Stahl; 30 mm Außendurchmesser; 2 mm Wandstärke; 26 mm Innendurchmesser, Länge: 439 cm, sowie ein in der Reaktionsrohrmitte zentriertes Thermorohr (4 mm Außendurchmesser) zur Aufnahme eines Thermoelements mit dem die Temperatur im Reaktionsrohr ermittelt werden kann) wurde von unten nach oben auf einem Kontaktstuhl (44 cm Länge) zunächst auf einer Länge von 30 cm mit einer rauen Oberfläche aufweisenden Steatikugeln (4 bis 5 mm Durchmesser; Inertmaterial zum Erwärmen des Reaktionsgasausgangsgemisches) und anschließend auf einer Länge von 300 cm mit den in a) hergestellten Vollkatalysatorringen beschickt, bevor die Beschickung auf einer Länge von 30 cm mit den vorgenannten Steatikugeln als Nachschüttung abgeschlossen wurde. Die verbleibenden 35 cm Kontaktrohr wurden leer belassen.

35

Der Teil des Reaktionsrohrs, der mit Feststoff beschickt war wurde mittels 12 zylinderförmig um das Rohr aufgegossenen Aluminium-Blöcken von je 30 cm Länge, die durch elektrische Heizbänder beheizt wurden, thermostatisiert (Vergleichsversuche mit einem entsprechenden mittels eines stickstoffgeperlten Salzbades beheizten Reaktionsrohr zeigten, daß die Aluminiumblock-Thermostatisierung eine Salzbad-Thermostatisierung zu simulieren vermag). Die ersten sechs Aluminiumblöcke in Strömungsrichtung definierten eine Reaktionszone A und die verbleibenden sechs Aluminiumblöcke definierten eine Reaktionszone B. Die an Feststoff freien Enden des Reaktionsrohrs wurden mit unter erhöhtem Druck befindlichem Wasserdampf auf 220°C gehalten.

40

Das vorstehend beschriebene Reaktionsrohr wurde mit einem Reaktionsgasausgangsgemisch der nachfolgenden Zusammensetzung kontinuierlich beschickt, wobei die Belastung und die Thermostatisierung des Reaktionsrohrs variiert wurden:

45

6 bis 6,5 Vol.-% Propen,  
3 bis 3,5 Vol.-% H<sub>2</sub>O,  
0,3 bis 0,5 Vol.-% CO,  
0,8 bis 1,2 Vol.-% CO<sub>2</sub>,  
0,025 bis 0,04 Vol.-% Acrolein,  
10,4 bis 10,7 Vol.-% O<sub>2</sub> und als Restmenge ad 100% molekularer Stickstoff (Sauerstoffquelle war, abgesehen von geringem O<sub>2</sub>-Gehalt im Kreisgas, Luft).

50

Dem Produktgasgemisch wurde am Reaktionsrohrausgang eine kleine Probe für eine gaschromatographische Analyse entnommen. Im übrigen wurde das Produktgasgemisch direkt in eine nachfolgende Acroleinoxidationsstufe (zu Acrylsäure) geführt. Vom Produktgasgemisch der Acroleinoxidationsstufe wurde die Acrylsäure in an sich bekannter Weise abgetrennt und ein Teil des verbleibenden Restgases zur Beschickung der Propenoxidationsstufe wiederverwendet (als sogenanntes "Kreisgas"), was den Acroleingehalt des vorgenannten Beschickungsgases und die geringe Varianz der Feedzusammensetzung erklärt.

55

Der Druck am Reaktionsroreingang variierte in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung im Bereich von 3,0 bis 1,9 bar. Am Ende der Reaktionszone A befand sich ebenfalls eine Analysenstelle.

60

Die in Abhängigkeit von der gewählten Propenbelastung und der gewählten Aluminium-Thermostatisierung erzielten Ergebnisse zeigt die nachfolgende Tabelle 1.

65

# DE 199 10 506 A 1

$T_A$  steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone A und  $T_B$  steht für die Temperatur der Aluminiumblöcke in der Reaktionszone B.

$U_{PA}$  ist der Propenumsatz am Ende der Reaktionszone A und  $U_{PE}$  ist der Propenumsatz am Reaktionsrohrausgang.  
S<sub>AE</sub>, S<sub>ASE</sub> und S<sub>WE</sub> sind die Selektivitäten S<sub>A</sub>, S<sub>AS</sub> und S<sub>WP</sub> am Reaktionsrohrausgang und RZA<sub>WP</sub> ist die Raum-Zeit-Ausbeute an Wertprodukt am Reaktionsrohrausgang.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1

Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>PA</sub> (%)	U <sub>PE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	S <sub>ASE</sub> (%)	S <sub>WPPE</sub> (%)	RZAWP (g/1·h)
100	312	312	76,9	94,6	91,82	4,44	96,3	230,8
125	316	316	78,2	94,1	92,73	5,09	97,8	292,2
175	325	336	76,3	94,9	90,07	7,34	97,4	413,5
175	320	341	72,1	95,0	90,13	7,24	97,4	474,2
200	325	346	73,7	94,5	90,65	7,49	98,1	468,8

Erhöht man die Propenlast auf Werte > 200 Nl Propen/1·h, so erhält man die Ergebnisse gemäß Tabelle 2. Zusätzlich enthält Tabelle 2 die einzustellenden Bedingungen für einen Vergleichsversuch bei 200°C.

Tabelle 2

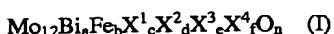
Propenbelastung [Nl Propen/1·h]	T <sub>A</sub> [°C]	T <sub>B</sub> [°C]	U <sub>PA</sub> (%)	U <sub>PE</sub> (%)	S <sub>AE</sub> (%)	S <sub>ASE</sub> (%)	S <sub>WPPE</sub> (%)	RZAWP (g/1·h)
225	325	357	72,4	94,5	89,22	7,88	97,1	528,6
250	330	361	72,3	94,5	88,84	8,07	96,91	586,5
200 (Vergleichsversuch)	300	370	44	94,5	88,2	8,5	96,7	468,8

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

# DE 199 10 506 A 1

## Patentansprüche

1. Verfahren der katalytischen Gasphasenoxidation von Propen zu Acrolein, bei dem man ein Propen, molekularen Sauerstoff und wenigstens ein Inertgas, das zu wenigstens 20% seines Volumens aus molekularem Stickstoff besteht, enthaltendes Reaktionsgasausgangsgemisch, das den molekularen Sauerstoff und das Propen in einem molaren Verhältnis  $O_2 : C_3H_6 \geq 1$  enthält, bei erhöhter Temperatur so über einen Festbettkatalysator, dessen Aktivmasse wenigstens ein Molybdän- und/oder Wolfram sowie Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer enthaltendes Multimetallocid ist, führt, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 90$  mol-% und die damit einhergehende Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen  $\geq 90$  mol-% betragen, dadurch gekennzeichnet, daß
- a) die Belastung des Festbettkatalysators mit dem im Reaktionsgasausgangsgemisch enthaltenen Propen  $\geq 160$  Nl Propen/l Katalysatorschüttung · h beträgt,
  - b) der Festbettkatalysator aus einer in zwei räumlich aufeinanderfolgenden Reaktionszonen A, B angeordneten Katalysatorschüttung besteht, wobei die Temperatur der Reaktionszone A 300 bis 330°C und die Temperatur der Reaktionszone B 300 bis 365°C beträgt und gleichzeitig wenigstens 5°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt,
  - c) das Reaktionsgasausgangsgemisch die Reaktionszonen A, B in der zeitlichen Abfolge "erst A", "dann B" durchströmt und
  - d) sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 40 bis 80 mol-% erstreckt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 50 bis 70 mol-% erstreckt.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sich die Reaktionszone A bis zu einem Umsatz des Propens von 65 bis 75 mol-% erstreckt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B wenigstens 10°C oberhalb der Temperatur der Reaktionszone A liegt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 300 bis 340°C beträgt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Temperatur der Reaktionszone B 310 bis 330°C beträgt.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Propenumsatz bei einmaligem Durchgang  $\geq 94$  mol-% beträgt.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Selektivität der Acroleinbildung sowie der Arylsäurenebenproduktbildung zusammengenommen  $\geq 94$  mol-% beträgt.
9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung  $\geq 165$  Nl/l · h beträgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Propenbelastung der Katalysatorschüttung  $\geq 170$  Nl/l · h beträgt.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 40$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas zu  $\geq 60$  Vol.-% aus molekularem Stickstoff besteht.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas Wasserdampf umfaßt.
14. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß das wenigstens eine Inertgas  $CO_2$  und/oder  $CO$  umfaßt.
15. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es bei einem Arbeitsdruck von 0,5 bis 3,5 bar durchgeführt wird.
16. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß das molare Verhältnis  $O_2 : C_3H_6$  im Reaktionsgasausgangsgemisch 1,5 bis 2,0 beträgt.
17. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß als Sauerstoffquelle Luft mitverwendet wird.
18. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 4 bis 15 Vol.-% beträgt.
19. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 12 Vol.-% beträgt.
20. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß der Propengehalt des Reaktionsgasausgangsgemisches 5 bis 8 Vol.-% beträgt.
21. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel I



ist, in der die Variablen nachfolgende Bedeutung aufweisen:

$X^1$  = Nickel und/oder Kobalt,

$X^2$  = Thallium, ein Alkalimetall und/oder ein Erdalkalimetall  $X^3$  = Zink, Phosphor, Arsen, Bor, Antimon, Zinn, Cer, Blei und/oder Wolfram,

$X^4$  = Silicium, Aluminium, Titan und/oder Zirkonium,

$a = 0,5$  bis 5,

# DE 199 10 506 A 1

**b** = 0,01 bis 5,

**c** = 0 bis 10,

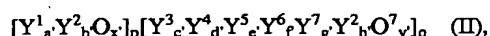
**d** = 0 bis 2,

**e** = 0 bis 8,

**f** = 0 bis 10 und

**n** = eine Zahl, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in I bestimmt wird.

22. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß die Aktivmasse des Festbettkatalysators wenigstens ein Multimetallocid der allgemeinen Formel II



ist, in der die Variablen folgende Bedeutung haben:

**Y**<sup>1</sup> = Wismut, Tellur, Antimon, Zinn und/oder Kupfer,

**Y**<sup>2</sup> = Molybdän und/oder Wolfram,

**Y**<sup>3</sup> = ein Alkalimetall, Thallium und/oder Samarium,

**Y**<sup>4</sup> = ein Erdalkalimetall, Nickel, Kobalt, Kupfer, Mangan, Zink, Zinn, Cadmium und/oder Quecksilber,

**Y**<sup>5</sup> = Eisen, Chrom, Cer und/oder Vanadium,

**Y**<sup>6</sup> = Phosphor, Arsen, Bor und/oder Antimon,

**Y**<sup>7</sup> = ein seltenes Erdmetall, Titan, Zirkonium, Niob, Tantal, Rhenium, Ruthenium, Rhodium, Silber, Gold, Aluminium, Gallium, Indium, Silicium, Germanium, Blei, Thorium und/oder Uran,

**a**' = 0,01 bis 8,

**b**' = 0,1 bis 30,

**c**' = 0 bis 4,

**d**' = 0 bis 20,

**e**' = 0 bis 20,

**f**' = 0 bis 6,

**g**' = 0 bis 15,

**h**' = 8 bis 16,

**x**', **y**' = Zahlen, die durch die Wertigkeit und Häufigkeit der von Sauerstoff verschiedenen Elemente in II bestimmt werden und

**p**, **q** = Zahlen, deren Verhältnis **p/q** 0,1 bis 10 beträgt,

enthaltend dreidimensional ausgedehnte, von ihrer lokalen Umgebung aufgrund ihrer von ihrer lokalen Umgebung verschiedenen Zusammensetzung abgegrenzte, Bereiche der chemischen Zusammensetzung **Y**<sup>1</sup><sub>a</sub>**Y**<sup>2</sup><sub>b</sub>**O**<sup>x</sup>, deren Größtdurchmesser 1 nm bis 100 µm betragen.

23. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatorschüttung ring- und/oder kugelförmige Katalysatoren umfaßt.

24. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ringgeometrie die folgende ist:

Außendurchmesser: 2 bis 10 mm,

Länge: 2 bis 10 mm,

Wandstärke: 1 bis 3 mm.

25. Verfahren nach Anspruch 23, dadurch gekennzeichnet, daß der kugelförmige Katalysator ein Schalenkatalysator bestehend aus einem kugelförmigen Träger (1 bis 8 mm Durchmesser) und einer auf diesem aufgebrachten Aktivmassenschale (10 bis 1000 µm Dicke) ist.

26. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 25, dadurch gekennzeichnet, daß in einem Zweizonenrohrbündelreaktor durchgeführt wird.

27. Verfahren zur Herstellung von Acrylsäure, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 26 umfaßt.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65